

DERWENT-ACC-NO: 1989-163450

DERWENT-WEEK: 198922

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Beta-tri:calcium phosphate sintered
compact, mfr. - by firing tri:calcium phosphate,
pulverising, adding aq. soln. of ammonium polyacrylate,
pouring slurry into given form mould, drying, etc.

PATENT-ASSIGNEE: OLYMPUS OPTICAL CO LTD[OLYU]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0264195 (October 20, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 01108143 A		April 25, 1989	N/A
004	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 01108143A	N/A		
1987JP-0264195		October 20, 1987	

INT-CL (IPC): A61L027/00, C04B035/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01108143A

BASIC-ABSTRACT:

Beta-tricalcium phosphate (TCP) sintered compact comprises particles having 0.5-2 microns uniform average particle size, and has at least 1600 kg/sq. cm. bending strength.

The beta-TCP sintered compact is made by firing tricalcium phosphate obtd. by mechanochemical method at 750 deg. C for 10 hrs.;

pulverising fired tricalcium phosphate to fine powder having 1.5 Ca/P, and up to 0.5 microns particle size; adding 10% aq. soln. of ammonium polyacrylate to the fine powder to obtain a slurry; pouring the slurry into a given form mould; drying it at room temp. for at least one day; heating-up with 100 deg. C/hr heating rate; followed by sintering it at 1000-1130 deg. C for one hr.

USE/ADVANTAGE - Beta-TCP sintered compact obtd. is used as artificial bone material and artificial fangs, having good affinity to bones, and high mechanical strength.

TITLE-TERMS: BETA TRI CALCIUM PHOSPHATE SINTER COMPACT
MANUFACTURE FIRE TRI
CALCIUM PHOSPHATE PULVERISE ADD AQUEOUS
SOLUTION AMMONIUM
POLYACRYLATE POUR SLURRY FORM MOULD DRY

DERWENT-CLASS: D21 D22 L02 P34

CPI-CODES: D08-B08; D09-C01D; L02-G03A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1757S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-072749

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-124568

⑫ 公開特許公報(A) 平1-108143

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月25日

C 04 B 35/00
A 61 L 27/00S-7412-4G
6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 β -TCP焼結体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-264195

⑰ 出 願 昭62(1987)10月20日

⑱ 発 明 者 袴 塚 康 治 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリジナル光学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 入 江 洋 之 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリジナル光学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 オリジナル光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

㉑ 代 理 人 弁護士 坪 井 淳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

 β -TCP焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径が0.5 μ m~2 μ mの均一な粒径を持つ粒子からなり、曲げ強度が1600N/cm²以上であることを特徴とする β -TCP焼結体。

(2) メカノケミカル法で合成されたリン酸3カルシウムを、750℃で10時間焼成して粉砕し、Ca/P比が1.5で粒径が0.5 μ m以下の微粉米とした後、10%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加えてスラリー化したものを所定形状の型に流し込み、1日以上室温で乾燥させた後、1時間100℃の割合で昇温し、1000~1130℃で1時間焼結したことを特徴とする β -TCP焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、人工骨材料や人工歯根として有用な β -TCP焼結体およびその製造方法に関する。

【従来の技術】

近年、人工骨等のインプラントの研究が盛んに行なわれている。特に骨との親和性に優れ、しかも機械的強度が高く、従って長期にわたって使用可能な人工骨を実現し得る材料の研究が活発に行なわれている。その中の代表的な材料の一つに β -TCP焼結体がある。この焼結体の原料となる β -TCPは骨の無機質の構成要素に近く、吸収性があるため、骨置換速度の違い材料として知られている。しかし、この β -TCPのみからなる純粋な β -TCP焼結体は、骨材料として用いるには機械的強度がやや低く、インプラント後に骨折してしまうおそれがある。そこで β -TCP粉末にAl₂O₃、MgO、SiO₂、ZrO₂等の添加剤および他の補強材を混合することによって β -TCPの機械的強度の向上および焼結体の改善をはかったものが提案されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の添加剤および補強材自体は生体親和性(結合性)を有していない。従って

β -TCP粉末に添加剤や補強材を混ぜると、当然ながら焼結体全体としての生体親和性が低下してしまう。

高強度な β -TCP焼結体を得るためには、素材ができるだけ粒子の細かい微粉末であることが望ましく、しかも他のリン酸化合物が少ない程、粒成長が起きにくい。しかし従来より製造されている造式法により合成された β -TCP粉末は、比較的高純度ではあるが、沈殿生成温度、溶液濃度、pH、熟成時間等の調整が難しく、これらの制御が十分でないと、第2相としてHAP、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaO 等が共存してしまう。この不純物が原因となって焼結の際に粒成長等を引き起こし、機械的強度が低下する。またスリッキャスト法で β -TCPの成形体を得ようとするとき、キャスト後、十分に乾燥しないで焼結すると、焼成時に水分蒸発時の収縮が歪となって現われ、急激に膨張した場合には表面に亀裂が形成される。この表面亀裂が曲げ強度を劣化させる一因となる場合もある。

【作用】

このような手段を講じたことにより、機械的強度が高く、これまで機械的強度が不足であったために使用できなかった部位への使用を可能とし、かつ生体親和性も良く、十分に生体の骨として置換可能な β -TCP焼結体を得られる。

【実施例】

「 β -TCP微粉末の調整」

高純度 CaCO_3 を0.05mol、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を0.1molそれぞれ秤量して、加温した純水200mlとグルコニア型ボール500gと共にグルコニア型ボールミルに入れる。そして24時間程度ボールミルにて粉砕・反応させ、そのスラリーを80℃で乾燥させる。これをメノウ乳鉢で粉砕した後、高純度アルミナ製剤に入れ、「100℃/時間」の速度で一次粒子として結晶性を示す750℃まで昇温して10時間焼成する。そして冷却した後、取出して原料粉とする。この粉末は高純度かつ粒子径0.5 μm 以下の微粉末である。

そこで本発明は、機械的強度が高く、これまで機械的強度が不足であったために使用できなかった部位への使用を可能とし、かつ生体親和性も良く、十分に生体の骨として置換可能な β -TCP焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段】

本発明は上記問題点を解決し目的を達成するために、次のような手段を講じた。すなわち、メカノケミカル法で合成されたリン酸3カルシウムを、750℃で10時間焼成して粉砕し、 Ca/P 比が1.5で粒子径が0.5 μm 以下の微粉末とした後、10%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加えてスラリー化したものを所定形状の型に流し込み、1日以上室温で乾燥させた後、1時間に100℃の割合で昇温し、1000~1130℃で1時間焼結し、平均粒子径が0.5 μm ~2 μm の均一な粒徑を持つ粒子からなり、曲げ強度が1600 kg/cm^2 以上である β -TCP焼結体を得るようにした。

「焼結体の調整」

上記のように調整した β -TCP粉末60gと、バインダーとして濡れ性に優れた10%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液30mlをグルコニア型ボールミルポットに入れて1~2時間ボールミルにて機械混合させる。この機械混合によって得られたスラリーを石膏型に流し込み、それを温度が室温、湿度が50~60%の部屋の中で一昼夜以上放置して乾燥させ、所定の形状（例えば $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}$ の円柱状）に成形する。なお上記乾燥は、焼成時の急激な蒸発による収縮を防止し得る程度まで行なう必要がある。成形終了後、電炉で「100℃/時間」の速度で950~1100℃の所定温度まで昇温し、1時間保持した後炉内放冷して焼結体を得る。

「機械的強度の測定」

各焼結温度で焼結した焼結体について13:R1601に従って行なった3点曲げ強度の測定結果を下表および図1に示す。下表において、②項は参考までに示した学会、文献にて発表され

たデータであり、①はM. JARCHO, R. L. SALSBUURY, M. B. THOMAS, R. H. DOREMUS 「Synthesis and fabrication of β -tricalcium phosphate (whitlockite) ceramics for potential prosthodontic applications.」 J. Mat. Sci. 14 (1979) 142-50 に示されている β -TCP焼結体のデータ、②は島山崇弘、川村宣三、長江雄 司和62年度東洋協会年会予発表「 β -リン酸3カルシウム焼結体の強度に対する Al_2O_3 、 SiO_2 の複合添加効果」P. 945~946 に示されている β -TCP焼結体のデータである。

焼結温度 度/℃	1000	1050	1100	1150	1170	①	②
曲げ強度 MPa	1840	1830	2016	2080	2095	1870	1542

なお、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変形実施可能であるのは勿論である。

【発明の効果】

本発明によれば、メカノケミカル法で合成されたリン酸3カルシウムを、750℃で10時間焼成して粉砕し、 Ca/P 比が1.5で粒子径が0.5 μm 以下の微粉末とした後、10%ポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液を加えてスラリー化したものを所定形状の型に流し込み、1日以上室温で乾燥させた後、1時間に100℃の割合で昇温し、1000~1130℃で1時間焼結し、平均粒径が0.5 μm ~2 μm の均一な粒径を持つ粒子からなり、曲げ強度が1600MPa/℃以上である β -TCP焼結体を得るようにしたので、機械的強度が高く、これまで機械的強度が不足であったために使用できなかった種々への使用を可能とし、かつ生体親和性も良く、十分に生体の骨として置換可能な β -TCP焼結体およびその製造方法を提供できる。

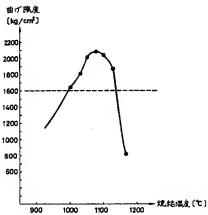
第1図に示すように焼結温度範囲約1000℃~1130℃において人工骨として使用可能な曲げ強度すなわち1600MPa/℃以上という値が得られた。さらに、030~1130℃の範囲においては、曲げ強度1800MPa/℃以上という高い値が得られた。人間の骨の中で最も強度の高い骨である椎間骨の曲げ強度は1900MPa/℃とされている。本実施例による β -TCP高強度焼結体の曲げ強度は、条件如何によっては上記椎間骨の曲げ強度とほぼ同じか、あるいはそれ以上となり、人工骨として十分な強度を有している。

このように本実施例によれば、添加剤や稀釈材を加えることなく曲げ強度を増大させることができた。また本実施例で得た焼結体の微構造をSEM観察したところ、粒径は均一であり、その平均粒径は各焼結温度によって若干の幅はあるが、0.5~2 μm 程度であることが判明した。また強度の低いものの組織は異常結晶成長をしていたり、または空隙ポアの多い構造をしていることが明らかにになった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による β -TCP焼結体の3点曲げ強度の測定結果を示す図である。

出願人代理人 弁理士 坪井 淳



第 1 図